

**MODIFIED COPOLYMER AND ITS PRODUCTION****Publication number:** JP6172423**Publication date:** 1994-06-21**Inventor:** TAZAKI TOSHINORI; MACHIDA SHUJI**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO**Classification:****- International:** C08F8/00; C08F8/00; (IPC1-7): C08F8/00; C08F210/00**- european:** C08F8/00**Application number:** JP19920330415 19921210**Priority number(s):** JP19920330415 19921210

Report a data error here

**Abstract of JP6172423**

**PURPOSE:**To obtain a new modified copolymer rich in adhesivity, printability, hydrophilicity, polymer modifying properties, etc., by copolymerizing an alpha-olefin with a cyclic polyene and then modifying the resultant produced random copolymer. **CONSTITUTION:**The objective copolymer is obtained by initially copolymerizing a 3-12C alpha-olefin (preferably propylene) with a cyclic polyene of formula I or II [R<1> to R<20> are H, halogen or 1-20C hydrocarbon; m and n are >=0; R is alkenyl or alkylidene] (e.g. dicyclopentadiene) in the presence of a catalyst, providing a crystalline olefinic random copolymer having 10<-6> to 20mol% content of polyene unit, 0.01-20dl/g intrinsic viscosity in decalin at 135 deg.C and <=3.5 molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography and units selected from formulas III and IV derived from the cyclic polyene without any portion insoluble in the decalin at 135 deg.C and then introducing a functional group into >=5mol% unsaturated bonds in the copolymer.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172423

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/00	M F W	7308-4 J		
210/00	M J S	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 23 頁)

(21)出願番号 特願平4-330415

(22)出願日 平成4年(1992)12月10日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 田崎 稔典

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 町田 修司

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

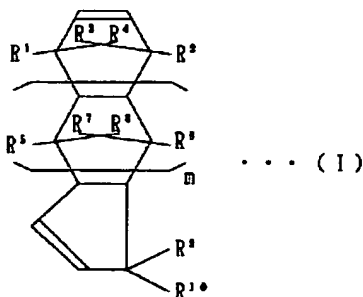
(54)【発明の名称】 変性共重合体及びその製造方法

(57)【要約】

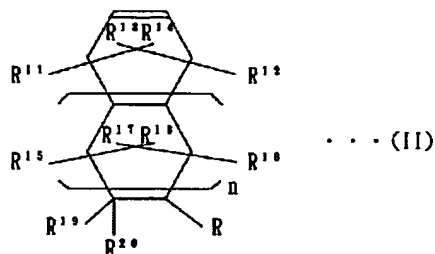
【目的】 接着性、印刷性、親水性、ポリマー改質性、帯電防止性、難燃性などに富んだオレフィン系共重合体を提供すること。

【構成】  $C_3 \sim C_{12}$ の $\alpha$ -オレフィンと、一般式(I)及び/又は一般式(II)

【化1】



【化2】



(式中、 $R^1 \sim R^{20}$ 、 $R$ 、 $m$ 及び $n$ は明細書に記載のとおりである。)で表される環状ポリエンとの共重合により得られた特定の物性を有する結晶性オレフィン系ランダム共重合体を変性し、そのオレフィン性不飽和結合の5モル%以上に官能基を導入してなる変性共重合体、及びその製造方法である。

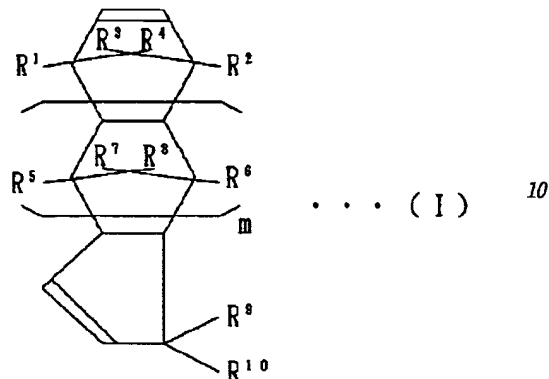
1

2

【特許請求の範囲】

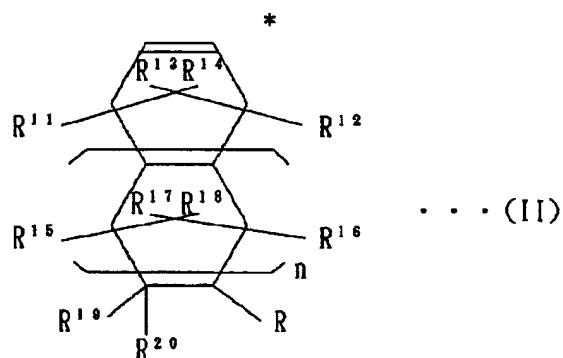
【請求項1】 炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンの中から選ばれた少なくとも一種と、一般式(I)

【化1】



\* (式中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $m$ は0以上の整数を示す。) で表される環状ポリエン、及び一般式(II)

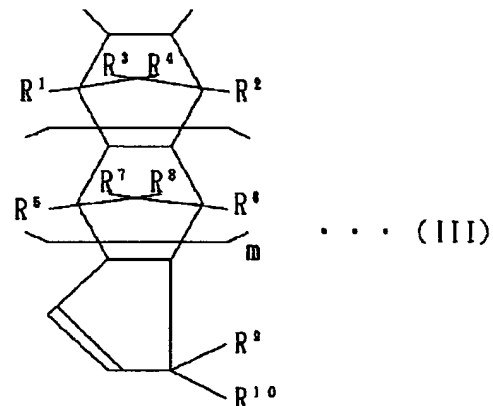
【化2】



(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $R$ はアルケニル基又はアルキリデン基、 $n$ は0以上の整数を示す。) で表される環状ポリエンの中から選ばれた少なくとも一種との共重合により得られた、(a) 該ポリエン単位の含有量が10<sup>-6</sup>～20モル%で、135℃デカリン中で測定した極限粘度が0.01～20デシリットル/gであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定した分子量分布が3.5以下であり、かつ(b) 135℃デカリン不溶分がなく、上記一般式(I)で表される環状ポリエンから由来する一般式(III)

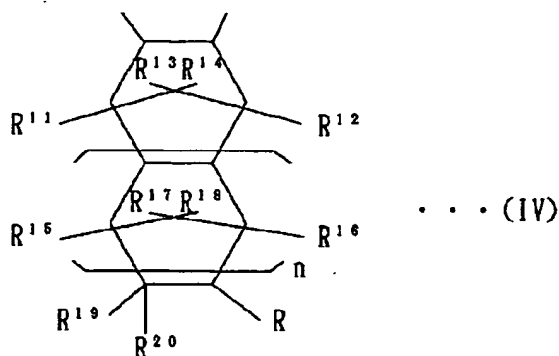
【化3】

40



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ 及び $m$ は前記と同じである。) で表される繰返し単位、及び上記一般式(II)で表される環状ポリエンから由来する一般式(IV)

【化4】

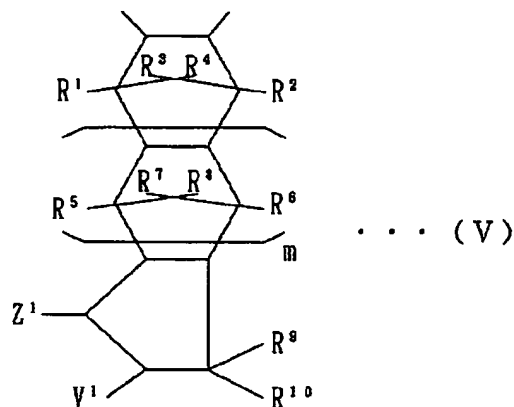


(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R$ 及び $n$ は前記と同じである。) で表される繰り返し単位の中から選ばれた少なくとも一種を含有する結晶性オレフィン系ランダム共重合体を変性し、該共重合体中の不飽和結合の少なくとも5モル%に化学反応により官能基を導入したことを特徴とする変性共重合体。

【請求項2】 結晶性オレフィン系ランダム共重合体が、 $\alpha$ -オレフィンとしてプロピレンを用いたものであって、(イ)  $^{13}\text{C}$ -NMR測定において、1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶液中、テトラメチルシランを基準としてプロピレンのメチル基のピークで19.5~22.5 ppmの間で観測されるもののうち、21.0~22.0 ppm間で観測されるピーク面積が上記のメチル基に由来するピーク面積全体の60%以上であり、(ロ) 示差走査熱量計(DSC)で測定した融点(Tm)が100℃以上、結晶化エンタルピー( $\Delta H$ )が25 J/g以上である条件を満たすものである請求項1記載の変性共重合体。

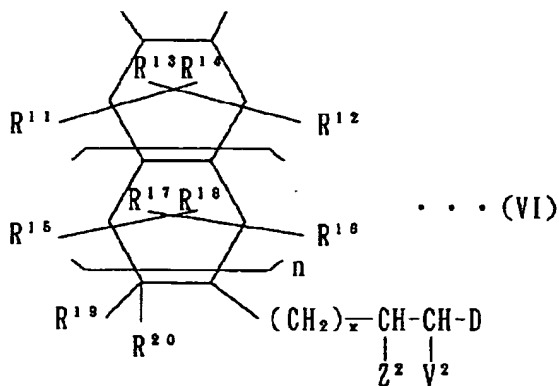
【請求項3】 化学変性単位として、一般式(III)で表される単位の不飽和結合に官能基を導入してなる一般式(V)

\*【化5】



(式中、 $Z^1$  及び $V^1$  はそれぞれハロゲン原子、一価の金属原子又は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子及びスズ原子のいずれか一種以上を含む置換基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^{10}$ 及び $m$ は前記と同じである。) で表される繰り返し単位、及び一般式(IV)で表される単位の不飽和結合に官能基を導入してなる一般式(VI)

\*【化6】



(式中、 $Z^2$  及び $V^2$  はそれぞれハロゲン原子、一価の金属原子又は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子及びスズ原子のいずれか一種以上を含む置換基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $D$ は水素原子又は $-(\text{CH}_2)_x$ 、 $-\text{CH}_3$ を示し、 $D$ が水素原子の場合 $x$ は0~18の整数、 $D$ が

$(\text{CH}_2)_x$ 、 $-\text{CH}_3$ の場合 $x+y$ は0~17の整数であり、 $R^{11} \sim R^{20}$ 及び $n$ は前記と同じである。) で表される繰り返し単位の中から選ばれた少なくとも一種を含有する請求項1記載の変性共重合体。

【請求項4】 変性により導入された官能基が水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、

アミノ基、アシル基及びスルホン基の中から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載の変性共重合体。

【請求項5】 炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンの中から選ばれた少なくとも一種と、一般式(I)及び一般式(II)で表される環状ポリエンの中から選ばれた少なくとも一種とを、触媒の存在下重合させて結晶性オレフィン系ランダム共重合体を得たのち、該共重合体を変性し、その不飽和結合に化学反応により官能基を導入することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の変性共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な変性共重合体及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンと環状ポリエンとの重合により得られた反応性不飽和を導入したオレフィン系共重合体を変性して、その反応性不飽和に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アシル基、スルホン基などの官能基を導入してなる接着性、印刷性、親水性、ポリマー改質性、帯電防止性、難燃性に富んだ変性共重合体、及びこのものを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体やその共重合体は廉価であることに加えて、優れた機械的強度、光沢、透明性、成形性、耐湿性、耐薬品性などを有することから、多くの分野において、種々の用途に幅広く用いられている。しかしながら、この $\alpha$ -オレフィン重合体は、分子構造が非極性であるために、他の物質との親和性に乏しく、接着性、塗装性、印刷性、帯電防止性などが著しく劣るという欠点を有している。

【0003】このような欠点を補うために、例えば(1)クロム酸混液や火焰処理により重合体の一部を酸化処理したり、(2)ラジカル発生剤により極性基含有化合物、例えば無水マレイン酸、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルなどでグラフト変性したり、(3)極性基含有モノマーと共重合する方法などが提案されている。しかしながら、上記(1)の方法は、処理剤が強酸性ないし毒性を有したり、あるいは処理条件の困難さや効果の不均一性などのために、工業的実施には大幅な制限がある。また、(2)の方法は一部実用化されているものの、改質ポリマーの劣化や架橋のための物性が低下するのを免れず、ますます高度化する使用条件、使用形態の要求に対応しきれていないのが実状である。さらに、(3)の方法はまだアイデアの域を脱しておらず、実用化には多くの問題を解決する必要がある。

【0004】このような点を解決することを目的として、これまで種々の技術が提案されている。例えば特開昭56-30413号公報には、エチレンと分岐1,4-ジエンとの共重合による方法が、また、特開昭61-

85405号公報には、プロピレンと1,4-ジエン類との共重合による方法が開示されている。これらの方法では、反応性の異なる2官能性オレフィンを用いることによって、1,1-ジ置換オレフィンを側鎖に有する(すなわち、ペンダントオレフィンを有する)共重合体の製造を可能としている。しかしながら、このペンダントオレフィンは、分岐構造のために化学反応の制約を受けやすい欠点を有する。例えば極性モノマー、オレフィンなどとのグラフト反応は極めて困難である。また、本来、オレフィンと1,4-ジエン類との共重合性は低いために、不飽和共重合体製造に際して、高価な1,4-ジエン化合物を大量に使用する必要があり、また1,4-ジエン化合物を重合系中に大量に投入する必要があるので、触媒使用量に対する共重合体生産量(すなわち、触媒活性)が低く、触媒コストが高くなりがちであるという問題がある。

【0005】さらに、「ポリマー・ブレットン(Polymer Bulletin)」第10巻、第109ページ(1983年)にも同様な共重合方法が記載されている。しかしながら、この方法はゲル化反応を比較的起こしにくい長所を有しているものの、高濃度の不飽和基を含む場合、実質的にゲル化が生成して好ましくない。

【0006】また、 $\alpha$ -オレフィンとジビニルベンゼンとの共重合による方法が開示されている(特開平1-118510号公報、特開平1-123811号公報)。しかしながら、この方法においては、該ジビニルベンゼンは反応性が同じ二重結合を有するために、 $\alpha$ -オレフィンとの共重合過程で架橋反応を併発し、不溶不融になりやすいという欠点がある。そして、ジビニルベンゼンの共重合体への転化率が低く、多くのジビニルベンゼンモノマーが共重合体へ残存するために、引きつづきグラフト反応や高分子反応を行う場合、モノマー除去が必要となり、製造上問題を有する。さらに、ペンダントオレフィンは、スチレン系モノマーとなり、オレフィンなどのグラフト反応に制限を受けるなどの欠点を有する。

【0007】その他、 $\alpha$ -オレフィンと非共役ジエンとの共重合体については、特開平2-269109号公報、特開平3-221508号公報、特開平4-46909号公報で詳細にその内容が開示されているが、オレフィンとの共重合性の向上、重合時の触媒活性の低下防止、生成ポリマー鎖上での環化反応や架橋反応などの副反応の抑制といった課題が引続き残っている。

【0008】また、 $\omega$ -アルケニルスチレンを用いる場合、「高分子化学」第29巻、第328号、第593ページ(1972年)に記載されている $\omega$ -アリルスチレン系では、通常のアニオン重合触媒、カチオン重合触媒を用いて $\omega$ -アリルスチレンの単独重合を行うと、触媒種によって構造選択性の発現することが報告されている。しかしながら、これらの触媒系ではオレフィン共重合体を製造することは困難である。

7

【0009】そして、特開昭62-95303号公報にも同様の共重合体が開示されているが、このものは、高圧法ラジカル重合であるために、長鎖分岐ポリエチレン共重合体であって低密度であり、したがって、強度や弾性率が低いという欠点を有している。また、残存二重結合がオレフィン性で、オレフィンとの反応性しかなく、グラフト改質に制限があり、極性ビニルモノマーとの反応が行えないという欠点も有している。このように、従来の改良技術では、満足 of いくものが得られないのが実状である。

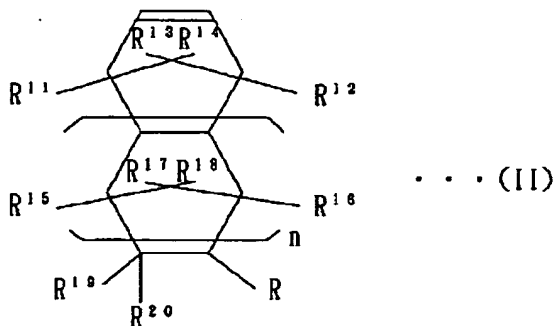
【0010】他方、オレフィン系変性共重合体については、これまで数多くの技術が知られており、例えば特開昭61-85405号公報、特開平4-20504号公報、同4-20505号公報、同4-20510号公報では、オレフィン系変性共重合体に関する技術が開示されている。しかしながら、これらは主として変性反応に用いる反応前駆体の製造に特許性を見出したもので、変性反応そのものは、公知技術の組合せである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術が有する欠点を克服し、接着性、印刷性、親水性、ポリマー改質性、帯電防止性、難燃性などに富んだ変性オレフィン系共重合体を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、オレフィン系共重合体について研究を重ね、先に、オレフィンとの共重合性に優れ、触媒活性を損なわない、すなわち、オレフィン中に少量添加して共重合を行うことで、必要充分量の不飽和基を導入しうる環状ポリエンと $\alpha$ -オ  
レフィンとの共重合体を開発した（特願平4-3229\*



【0017】（式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Rはアルケニル基又はアルキリデン基、nは0以上の整数を示す。）で表される環状ポリエンの中から選ばれた少なくとも一種との共重合により得られた、(a) 該ポリエン単位の含有量が10<sup>-6</sup>～20モル%で、135℃デカリン中で測定した極限粘度が0.01～20デシリットル/

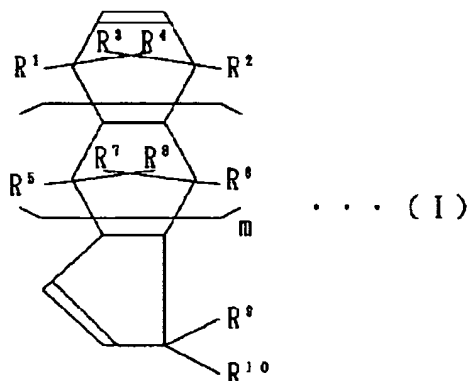
8

\*92号明細書、同4-323936号明細書）。

【0013】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する変性オレフィン系共重合体を開発すべく、さらに研究を進めた結果、該環状ポリエンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を変性して、不飽和結合に適当な官能基を導入することにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、このような知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンの中から選ばれた少なくとも一種と、一般式 (I)

10 【0014】

【化7】



【0015】（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、mは0以上の整数を示す。）で表される環状ポリエン、及び一般式 (II)

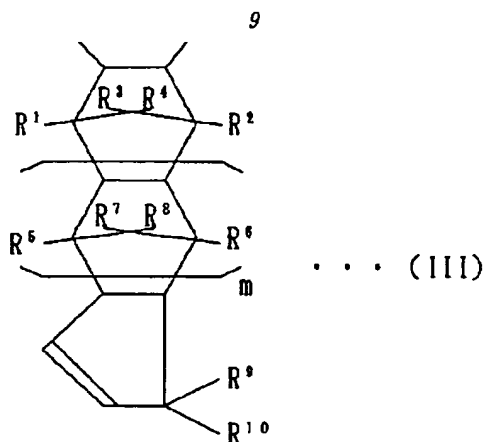
【0016】

【化8】

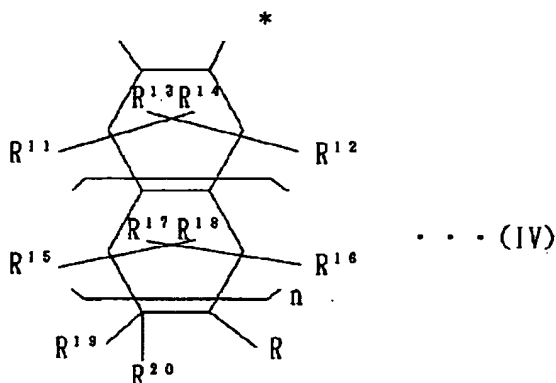
gであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) で測定した分子量分布が3.5以下であり、かつ (b) 135℃デカリン不溶分がなく、上記一般式 (I) で表される環状ポリエンから由来する一般式 (II)

1) 【0018】

【化9】



10



【0021】(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R$ 及び $n$ は前記と同じである。)で表される繰り返し単位の中から選ばれた少なくとも一種を含有する結晶性オレフィン系ランダム共重合体を変性し、該共重合体中の不飽和結合の少なくとも5モル%に化学反応により官能基を導入したことを特徴とする変性共重合体を提供するものである。

【0022】また、該変性共重合体は、炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンの中から選ばれた少なくとも一種と、一般式(I)及び一般式(II)で表される環状ポリエンの中から選ばれた少なくとも一種とを、触媒の存在下重合させて結晶性オレフィン系ランダム共重合体を得たのち、該共重合体を変性し、その不飽和結合に化学反応により官能基を導入することにより、製造することができる。

【0023】本発明において、原料モノマーの成分として用いられる炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン；ブテン-1；ペンテン-1；ヘキセン-1；ヘプテン-1；オクテン-1；ノネン-1；デセン-1；4-フェニルブテン-1；6-フェニルヘキセン-1；3-メチルブテン-1；4-メチルペンテン-1；3-メチルペンテン-1；3-メチルヘキセン-1；4-メチルヘキセン-1；5-メチルヘキセン-1；3,3-ジメチルペンテン-1；3,4-ジメチルペンテン-1；4,4-ジメチルペンテン-1；ビニルシクロヘキサン；ビニルシクロヘキセンなどの $\alpha$ -オレフィン、ヘキサフルオロプロペン；2-フルオロプロ

ロペン；3-フルオロプロペン；3,4-ジクロロブテン-1などのハロゲン置換 $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

【0024】これらの $\alpha$ -オレフィンの中で特にプロピレンが好適であり、そして得られるオレフィン系共重合体が請求項の記載条件を満足していれば、該プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンやスチレン類などと混合して用いても差し支えない。他の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン以外の上記炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンや、エチレン、テトラフルオロエチレン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレンなどが挙げられる。また、スチレン類としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-プロモスチレン、*m*-プロモスチレン、*o*-プロモスチレン、*p*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*o*-フルオロスチレン、*o*-メチル-*p*-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレンなどが挙げられる。

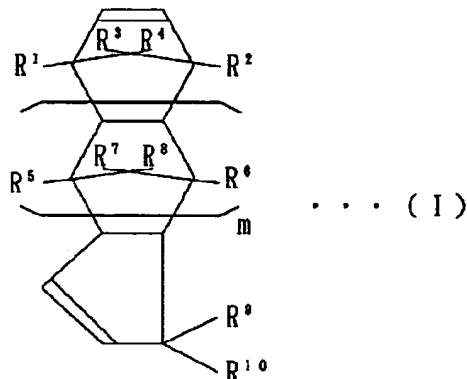
【0025】また、同様に請求項の記載条件を満足する範囲で、プロピレンと環状ポリエンとの共重合反応終了後、連続して他の $\alpha$ -オレフィンやスチレン類(好ましくはエチレン)を導入して重合を行ってもよい。すなわ

11

ち、得られるオレフィン系共重合体は、プロピレン単位と環状ポリエン単位とからなるブロック、及びプロピレン単位と他の不飽和単量体単位、好ましくはエチレン単位とからなるランダム共重合体ブロックから構成されたものであっても差し支えない。一方、原料モノマーの他の成分（コモノマー）として用いられる環状ポリエンとしては、一般式（I）

【0026】

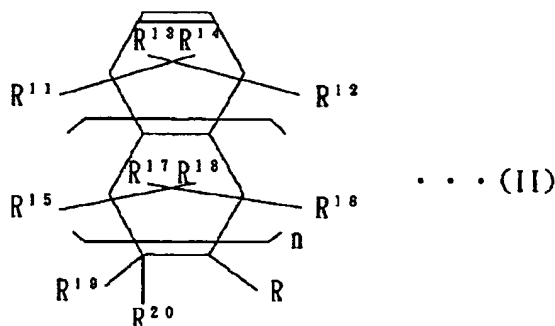
【化11】



10

20

\*



【0029】（式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ 、 $R$ 及び $n$ は前記と同じである。）で表されるノルボルネン骨格とアルケン骨格とを有する環状ポリエンの中から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。

【0030】該一般式（I）及び（II）において、 $R^1 \sim R^{10}$ 及び $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基であり、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子などが挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基及びこれらに対応するアルコキシル基などが挙げられる。該 $R^1 \sim R^{10}$ はたがいに同一でも異なってもよく、該 $R^{11} \sim R^{20}$ はたがいに同一でも異なってもよい。また $m$ 及び $n$ は0以上の整数である。さらに、一般式（II）において、 $R$ は $-(CH_2)_x$ 、 $-CH=CH-D$ で表されるアルケニ

\*【0027】（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ 及び $m$ は前記と同じである。）で表されるノルボルネン骨格とシクロペンテン骨格とを有する環状ポリエン、及び一般式（II）

【0028】

【化12】

ル基又はアルキリデン基を示し、 $D$ は水素原子又は $-(CH_2)_y$ 、 $-CH_3$ である。そして、 $D$ が水素原子の場合 $x$ は0～18の整数であり、 $D$ が $-(CH_2)_y$ 、 $-CH_3$ の場合 $x+y$ は0～17の整数である。

【0031】上記一般式（I）及び（II）で表される環状ポリエンの具体例としては、ジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン、ジエチルジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-アリル-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。これらの環状ポリエンは一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】本発明においては、まず前記の炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンの中から選ばれた少なくとも一種と、一般式（I）及び（II）で表される環状ポリエンの中から選ばれた少なくとも一種とを、重合触媒の存在下に重合させて、結晶性オレフィン系ランダム共重合体を製造する。この結晶性オレフィン系ランダム共重合体を



製造するのに用いられる重合触媒としては、プロピレンの単独重合において、1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶液で測定した<sup>13</sup>C-NMRにおいて、テトラメチルシランを基準として19.5~22.5 ppmの間に観測されるプロピレンのメチル基のピークで21.0~22.0 ppmの範囲で観測されるピークのピーク面積が全メチル基のピーク面積の60%以上のものを与える重合触媒であれば好適に用いることができる。このような重合触媒としては、例えば (A) 遷移金属化合物及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物からカチオン種を形成することができる化合物を主成分とするものを挙げることができる。

【0033】該 (A) 成分の遷移金属化合物としては、周期律表3~10族に属する金属又はランタノイド系列の金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。上記遷移金属としては、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム又は白金などが好ましく、特にジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジウムが好ましい。このような遷移金属化合物としては、種々のものが挙げられるが特に4族、8~10族の遷移金属を含む化合物、中でも周期律表の4族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを含有する化合物を好適に用いることができる。特に、一般式  $C_p M^1 R^{21}, R^{22}, R^{23}$ ;  $C_p M^1 R^{21}, R^{22}$ ;  $(C_p - A_c - C_p) M^1 R^{21}, R^{22}$ ; 又は一般式  $M^1 R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ ; で示される化合物やその誘導体が好適である。

【0034】前記一般式 (VII)~(X) において、 $M^1$  はチタン、ジルコニウム又はハフニウムなどの周期律表第4族遷移金属を示し、 $C_p$  はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$  及び  $R^{24}$  はそれぞれ独立にσ結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、σ結合性の配位子としては、具体的には水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基などを例示でき、またキレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基などを例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。a, b, c 及び d はそれぞれ独立に0~4の整数、e は0~6の整数を示す。 $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$  及び  $R^{24}$  はその

2以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記  $C_p$  が置換基を有する場合には、該置換基は炭素数1~20のアルキル基が好ましい。(VIII) 式及び (IX) 式において、2つの  $C_p$  は同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。

【0035】上記 (VII)~(IX) 式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基; イソプロピルシクロペンタジエニル基; 1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基; テトラメチルシクロペンタジエニル基; 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基; 1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基; 1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基; ペンタメチルシクロペンタジエニル基; トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、上記 (VII)~(X) 式における  $R^{21}$ ~ $R^{24}$  の具体例としては、例えばハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数1~20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル; ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン; トリエチルアミン; トリブチルアミン; N, N-ジメチルアニリン; ピリジン; 2, 2'-ビピリジン; フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン; トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、鎖状不飽和炭化水素として、エチレン; ブタジエン; 1-ペンテン; イソブレン; ペンタジエン; 1-ヘキセン及びこれらの誘導体、環状不飽和炭化水素として、ベンゼン; トルエン; キシレン; シクロヘプタトリエン; シクロオクタジエン; シクロオクタトリエン; シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。また、上記 (IX) 式におけるAの共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1, 1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

【0036】前記一般式 (VII) で表される化合物としては、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジ

エニル) トリフェニルジルコニウム, (ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム, (ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム, (シクロペンタジエニル) ジメチル(メトキシ) ジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (メチルシクロペンタジエニル) ジメチル(メトキシ) ジルコニウム, (ジメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (トリメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (トリメチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム, (テトラメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0037】前記一般式(VIII)で表される化合物としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0038】また、前記一般式(IX)で表される化合物としては、例えばエチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジ

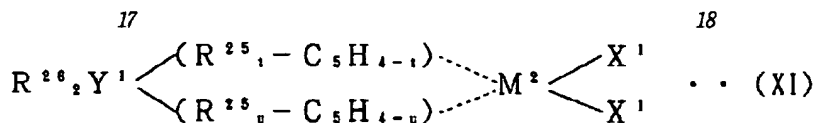
ルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、[フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキサリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロベンチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウムなどが、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換して化合物が挙げられる。

【0039】さらに、前記一般式(X)で表される化合物としては、例えばテトラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプトキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラプロモジルコニウム、プトキシトリクロロジルコニウム、ジプトキシジクロロジルコニウム、ビス(2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジメチルジルコニウム、ビス(2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジクロロジルコニウム、ジルコニウムビス(アセチルアセトナート)など、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0040】さらに、(A)成分として、前記一般式(IX)の中で、置換若しくは無置換の2個の共役シクロペンタジエニル基(但し、少なくとも1個は置換シクロペンタジエニル基である)が周期律表の14族から選ばれる元素を介して互いに結合した多重配位性化合物を配位子とする4族遷移金属化合物を好適に用いることができる。このような化合物としては、例えば一般式(XI)

【0041】

[化13]



【0042】で表される化合物又はその誘導体を挙げる  
ことができる。前記一般式 (XI) 中の  $Y^1$  は炭素、ケイ  
素、ゲルマニウム又はスズ原子、 $R^{25} - C_5H_{4-t}$  及  
び  $R^{25} - C_5H_{4-u}$  はそれぞれ置換シクロペンタジエ  
ニル基、 $t$  及び  $u$  は 1～4 の整数を示す。ここで、 $R^{25}$   
は水素原子、シリル基又は炭化水素基を示し、互いに同  
一であっても異なってもよい。また、少なくとも片  
方のシクロペンタジエニル基には、 $Y^1$  に結合している  
炭素の隣の少なくとも片方の炭素上に  $R^{25}$  が存在する。  
 $R^{25}$  は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素  
数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基若しくは  
アリールアルキル基を示す。 $M^2$  はチタン、ジルコニ  
ウム又はハフニウム原子を示し、 $X^1$  は水素原子、ハロ  
ゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20  
のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリール  
アルキル基又は炭素数 1～20 のアルコキシ基を示す。 $X$   
 $^1$  は互いに同一であっても異なってもよく、 $R^{25}$  も  
互いに同一であっても異なってもよい。

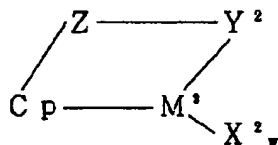
【0043】上記一般式 (XI) における置換シクロペン  
タジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジ  
エニル基；エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピ  
ルシクロペンタジエニル基；1，2-ジメチルシクロペン

\*タジエニル基；1，3-ジメチルシクロペンタジエニル  
基；1，2，3-トリメチルシクロペンタジエニル基；  
1，2，4-トリメチルシクロペンタジエニル基などが  
挙げられる。 $X^1$  の具体例としては、ハロゲン原子とし  
て F，Cl，Br，I、炭素数 1～20 のアルキル基とし  
てメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピ  
ル基、 $n$ -ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル  
基、炭素数 1～20 のアルコキシ基としてメトキシ基、  
エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ  
基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基  
若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル  
基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。 $R^{25}$  の  
具体例としてはメチル基、エチル基、フェニル基、トリ  
ル基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。この  
ような一般式 (XI) の化合物としては、例えばジメチル  
シリレンビス (2，3，5-トリメチルシクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジクロリド、及びこれらのジルコ  
ニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物を挙げ  
ることができる。さらに、一般式 (XII)

【0044】

【化14】

... (XII)



【0045】で表される化合物も包含する。該一般式  
(XII) の化合物において、 $C_p$  はシクロペンタジエニル  
基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換  
インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラ  
ヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレ  
ニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化  
水素基を示す。 $M^3$  はチタン、ジルコニウム又はハフニ  
ウム原子を示し、 $X^2$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素  
数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール  
基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又  
は炭素数 1～20 のアルコキシ基を示す。 $Z$  は  $SiR^{27}$   
， $CR^{27}$ ， $SiR^{27}$ ， $SiR^{27}$ ， $CR^{27}$ ， $CR^{27}$ ，  
， $CR^{27}$ ， $CR^{27}$ ， $CR^{27}$ ， $CR^{27}$ ， $CR^{27}$ ， $CR^{27}$ ，  
 $SiR^{27}$ ，又は  $GeR^{27}$  を示し、 $Y^2$  は  $-N(R^{28})-$ ，  
 $-O-$ ， $-S-$  又は  $-P(R^{28})-$  を示す。上記  $R^{27}$  は水素  
原子又は 20 個までの非水素原子をもつアルキル、アリ  
ール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリ  
ール基及びそれらの組合せから選ばれた基であり、 $R^{28}$   
は炭素数 1～10 のアルキル若しくは炭素数 6～10 の  
アリール基であるか、又は 1 個若しくはそれ

以上の  $R^{27}$  と 30 個までの非水素原子の縮合環系を形成  
してもよい。 $w$  は 1 又は 2 を示す。

【0046】また、5 族～10 族の遷移金属を含む遷移  
金属化合物としては特に制限はなく、クロム化合物の具  
体例としては、テトラメチルクロム、テトラ (ト-ブト  
キシ) クロム、ビス (シクロペンタジエニル) クロム、  
ヒドリドトリカルボニル (シクロペンタジエニル) クロ  
ム、ヘキサカルボニル (シクロペンタジエニル) クロ  
ム、ビス (ベンゼン) クロム、トリカルボニルトリス  
(ホスホン酸トリフェニル) クロム、トリス (アリル)  
クロム、トリフェニルトリス (テトラヒドロフラン) ク  
ロム、クロムトリス (アセチルアセトナート) などが挙  
げられる。マンガ化合物の具体例としては、トリカル  
ボニル (シクロペンタジエニル) マンガン、ペンタカル  
ボニルメチルマンガン、ビス (シクロペンタジエニル)  
マンガン、マンガビス (アセチルアセトナート) などが  
挙げられる。ニッケル化合物の具体例としては、ジカ  
ルボニルビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジ  
プロモビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、二窒  
素ビス (ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ニッケ

20

\*クロオクタジエン)パラジウム、アリル(シクロペンタジエニル)パラジウム、ビス(アリル)パラジウム、アリル(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、(アセチルアセトナート)(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、テトラキス(アセトニトリル)パラジウムニテトラフルオロ硼酸塩などが挙げられる。本発明で用いる重合触媒においては、前記(A)成分の遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0048】一方、該重合触媒において、(B)成分として用いられる、前記(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物からカチオン種を形成することができる化合物としては、(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物と、(B-2)アルミノキサンを例示することができる。該(B-1)成分の化合物としては、前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるものであればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することできる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、一般式

$$\cdot \cdot Z^a \cdot (h-g) \cdot \cdot \cdot (XIII)$$
$$([L^2]^{k+})_p, ([M^5 Z^1 Z^2 \dots Z^a]^{(h-g)-})_q, \dots \quad (XIV)$$

テトラフェニルポルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。gは $M^4$ 、 $M^5$ の原子価で1~7の整数、hは2~8の整数、kは $[L^1 - R^{2+}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1~7の整数、pは1以上の整数、 $q = (p \times k) / (h - g)$ である。)で表される化合物である。

【0049】ここで、上記L<sup>1</sup>で示されるルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N、N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類などが挙げられる。

【0050】また、M<sup>4</sup> 及びM<sup>5</sup> の具体例としては、B, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはB又

21

はP, M<sup>6</sup> の具体例としては、Li, Na, Ag, Cu, Br, I など、M<sup>7</sup> の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどが挙げられる。Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>8</sup> の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基；ジエチルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基；2, 6-ジメチルフェノキシ基；ナフチルオキシ基、炭素数1~20のアルキル基としてメチル基；エチル基；n-プロピル基；イソプロピル基；n-ブチル基；n-オクチル基；2-エチルヘキシル基、炭素数6~20のアリール基；アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基；p-トリル基；ベンジル基；4-t-ブチルフェニル基；2, 6-ジメチルフェニル基；3, 5-ジメチルフェニル基；2, 4-ジメチルフェニル基；2, 3-ジメチルフェニル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基としてp-フルオロフェニル基；3, 5-ジフルオロフェニル基；ペンタクロロフェニル基；3, 4, 5-トリフルオロフェニル基；ペンタフルオロフェニル基；3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>の具体例としては先に挙げたものと同様なものが挙げられる。R<sup>30</sup>及びR<sup>31</sup>の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~5の整数である。

【0051】上記一般式(XIII)、(XIV)の化合物の中では、M<sup>4</sup>、M<sup>5</sup>が硼素であるものが好ましい。一般式(XIII)、(XIV)の化合物の中で、具体的には、下記のものに特に好適に使用できる。例えば、一般式(XIII)の化合物としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸[メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム]、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸[ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム]、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(m-ニトロアニリニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-プロモアニリニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェルホスホニウム、テトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム)、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム)、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸

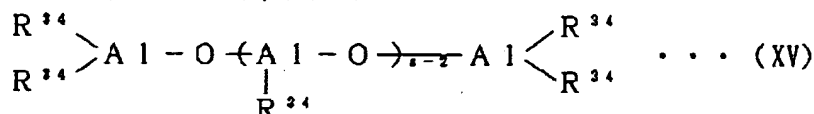
22

ル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸[メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム]、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸[ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム]、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(m-ニトロアニリニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-プロモアニリニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェルホスホニウム、テトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム)、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム)、トリス(ペンタフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル)硼酸

23

酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸トリエチルアンモニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸ピリジニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(N-メチルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (フェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) [3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル] 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (4-トリフルオロメチルフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリフェニル(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウムなどが挙げられる。

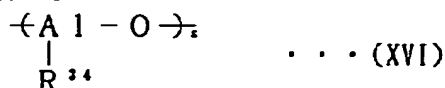
【0052】一方、一般式(XIV)の化合物としては、テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン), テトラキス\*



【0055】(式中、 $R^{34}$ は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基、sは重合度を示し、通常3~50、好ましくは7~40の整数である。)で表される鎖状アルミノキサン、及び一般式(XV)

【0056】

【化16】



【0057】(式中、 $R^{34}$ 及びsは前記と同じである。)で表される環状アルミノキサンを挙げることができる。

【0058】前記一般式(XV)及び(XVI)の化合物の中

24

\* (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸アセチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ホルミルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸シアノフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン), テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド), テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(テトラフェニルボルフィリン亜鉛), テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, ヘキサフルオロアンチモン酸銀などが挙げられる。また、前記一般式(XIII), (XIV)以外の化合物としては、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸, トリス[3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル] 硼酸, トリフェニル硼酸なども使用することができる。

【0053】この(B-1)成分である、該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。一方、(B-2)成分のアルミノキサンとしては、一般式(XV)

【0054】

【化15】

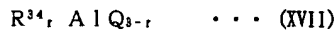
で好ましいのは、重合度7以上のアルミノキサンである。この重合度7以上のアルミノキサン又はこれらの混合物を用いた場合には高い活性を得ることができる。また、一般式(XV)及び(XVI)で示されるアルミノキサンを水などの活性水素をもつ化合物で変性した通常の溶剤に不溶な変性アルミノキサンも好適に使用することができる。

【0059】前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に制限はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸

25

着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明においては、該(B)触媒成分として、前記(B-1)成分のみを用いてもよいし、(B-2)成分のみを用いてもよく、また(B-1)成分と(B-2)成分とを併用してもよい。

【0060】本発明で用いられる重合触媒においては、10 所望により、(C)成分として、有機金属化合物、好ましくは一般式(XVII)



〔式中、 $R^{34}$ は前記と同じであり、Qは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、rは1~3の数である。〕で表される有機アルミニウム化合物を用いることができる。特に、(B)成分として(B-1)として示した(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物を用いる場合に、(C)有機アルミニウム化合物を併用することによ20 って高い活性を得ることができる。前記一般式(XVII)で表される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

【0061】次に、本発明においては、前記(A)、(B)及び所望に応じて用いられる(C)触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$ やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。一方、上記以外の無機担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(O_2C)_2$ などのマグネシウム化合物やその錯塩、あるいは $MgR^{35}$ 、 $X^3$ で表される有機マグネシウム化合物などを挙げることができる。ここで、 $R^{35}$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 $X^3$ はハロゲン原子又40

26

は炭素数1~20のアルキル基を示し、iは0~2、jは0~2である。

【0062】また、有機担体としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げるができる。ここで、用いられる担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1~300 $\mu m$ 、好ましくは10~200 $\mu m$ 、より好ましくは20~100 $\mu m$ である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常1~1000 $m^2/g$ 、好ましくは50~500 $m^2/g$ 、細孔容積は通常0.1~5 $cm^3/g$ 、好ましくは0.3~3 $cm^3/g$ である。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる(ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第60巻、第309ページ(1983年)参照)。さらに、上記担体は、通常150~1000℃、好ましくは200~800℃で焼成して用いることが望ましい。担体に担持させる方法については特に制限はなく、従来慣用されている方法を用いることができる。

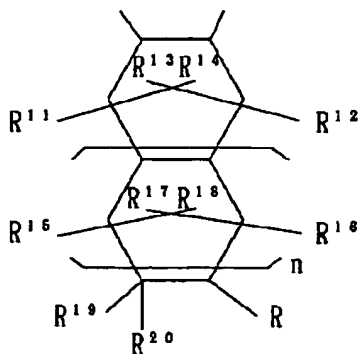
【0063】次に、本発明における各触媒成分の使用割合について説明する。触媒成分として(1)(A)成分と(B-1)成分とを用いる場合には、(A)成分/(B-1)成分モル比が1/0.1~1/100、好ましくは1/0.5~1/10、より好ましくは1/1~1/5の範囲にあるように両成分を用いるのが望ましい。30

(2)(A)成分と(B-1)成分と(C)成分とを用いる場合には、(A)成分/(B-1)成分モル比は前記(1)の場合と同様であるが、(A)成分/(C)成分モル比は1/2000~1/1、好ましくは1/1000~1/5、より好ましくは1/500~1/10の範囲にあるのが望ましい。

【0064】また、(3)(A)成分と(B-2)成分とを用いる場合には、(A)成分/(B-2)成分モル比が1/20~1/10000、好ましくは1/100~1/2000の範囲にあるように両成分を用いるのが望ましい。(4)(A)成分と(B-2)成分と(C)成分とを用いる場合には、(A)成分/(B-2)成分モル比は前記(3)の場合と同様であるが、(A)成分/(C)成分モル比は1/2000~1/1、好ましくは1/1000~1/5、より好ましくは1/500~1/10の範囲にあるのが望ましい。この重合反応においては、前記環状ポリエンは重合開始時に仕込んでおいてもよいし、重合の途中に添加してもよく、添加方法については特に制限はなく、一括添加又は分割添加あるいは連続添加のいずれでもよい。

【0065】また、重合方法については特に制限はなく、不活性化炭化水素などを用いる溶媒重合（懸濁重合、溶液重合）又は実質上不活性化炭化水素溶媒の存在しない条件で重合する塊状重合、気相重合法も利用できる。共重合に際して使用される炭化水素系溶媒としては、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、二塩化エチレン、クロロベンゼンなどの塩素含有溶媒などが挙げられる。重合温度としては、 $-100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、重合圧力としては常圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2$ で行うのが一般的であるが、好ましくは $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、常圧 $\sim 50\text{ kg/cm}^2$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、常圧 $\sim 20\text{ kg/cm}^2$ の範囲である。本発明の共重合体は水素や第三成分の添加及び重合温度などの公知技術の組合せで調節できる。

【0066】このようにして得られた結晶性オレフィン系ランダム共重合体は、環状ポリエン単位を $10^{-6} \sim 20$ モル%、好ましくは $0.001 \sim 15$ モル%、より好ましくは $0.001 \sim 12$ モル%の割合で含有することが必要である。また、 $135^\circ\text{C}$ デカリン溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ の値としては $0.01 \sim 20$ デシリットル/g、好ましくは $0.05 \sim 10$ デシリットル/gである。また、この結晶性オレフィン系ランダム共重合体の分子量については特に制限はないが、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として用い、 $135^\circ\text{C}$ においてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で求めた分子量（ポリエチレン換算）が、重量平均分子量（Mw）で $1,000 \sim 2,000,000$ 、好ましくは $5,000 \sim 1, *30$



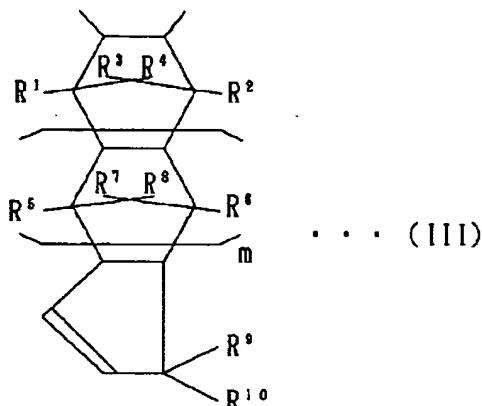
【0071】（式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ 及び $n$ は前記と同じである。）で表される繰り返し単位の中から選ばれた少なくとも一種を含有するものである。このことは、 $1\text{R}$ や $^1\text{H-NMR}$ の測定で明らかである（「工業化学雑誌」第67巻、第11号、第256ページ（1964年）、及び同第69巻、第4号、第120ページ（1966年）の報告を参考にした。）。また、この共重合体は、 $135^\circ\text{C}$ デカリン中に不溶分が認められないことから、ゲル成分を有しないことが明らかである。

\* $000,000$ の範囲にあり、かつ数平均分子量（Mn）で $500 \sim 1,000,000$ の範囲にあるのが望ましい。さらに、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が $3.5$ 以下、好ましくは $3.2$ 以下であることが必要である。この分子量分布が $3.5$ を超えると低分子量体の含有量が多くなり、成形品にした場合、べたつきの原因となることがある。

【0067】さらに、該オレフィン系ランダム共重合体は、 $135^\circ\text{C}$ デカリン不溶分がなく、前記一般式（I）で表される環状ポリエンから由来する一般式（III）

【0068】

【化17】



【0069】（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ 及び $m$ は前記と同じである。）で表される繰り返し単位、及び前記一般式（II）で表される環状ポリエンから由来する一般式（IV）

【0070】

【化18】

【0072】該結晶性オレフィン系ランダム共重合体は、X線回折法（粉末法）で測定された結晶化度が通常 $5\%$ 以上、好ましくは $10 \sim 65\%$ 、より好ましくは $15 \sim 65\%$ の範囲のものである。この結晶化度は、X線回折装置（理学電機社製）により、 $2\theta: 4 \sim 30^\circ$ までのX線回折図を求め、作図法により結晶部と非結晶部とを分離し、全X線強度と結晶部のX線強度の比から求めた値である。

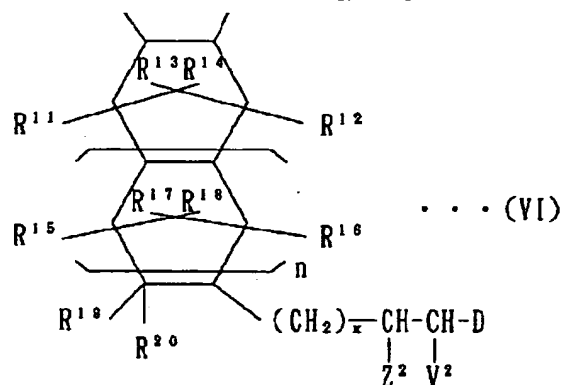
50 【0073】また、この結晶性オレフィン系ランダム共



重合体は、 $\alpha$ -オレフィンとしてプロピレンを用いた場合、次の特徴を有している。すなわち、(イ)  $^{13}\text{C-NMR}$ 測定において、1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶液中、テトラメチルシランを基準としてプロピレンのメチル基のピークで19.5~22.5 ppmの間で観測されるもののうち、21.0~22.0 ppmの間で観測されるピークのピーク面積が上記のメチル基に由来するピーク面積全体の60%以上であり、(ロ) 示差走査熱量計(DSC)で測定した融点( $T_m$ )が100℃以上で、結晶化エンタルピー( $\Delta H$ )が25 J/g以上である。

該 $T_m$ が100℃未満では実質的に非晶質の共重合体と同等であり、本発明の意図するところではない。ここで、DSCの測定条件については、パーキンエルマー社製DSC-7型装置を用い、全系窒素ガス雰囲気下において、室温から20℃/分の速度で190℃まで昇温して3分間維持したのち、20℃/分の速度で室温まで温度を下げて5分間維持し、次いで20℃/分の速度で昇温を行い、この過程で $T_m$ 及び $\Delta H$ を測定した。

【0074】本発明においては、前記オレフィン系ランダム共重合体を変性し、該共重合体のオレフィン性不飽和結合の少なくとも5モル%に、化学反応により官能基、例えば水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アシル基及びスルホン基などを導入する。このようにして、前記一般式(III)で表される単位のオレフィン性不飽和結合に官能基を導入\*

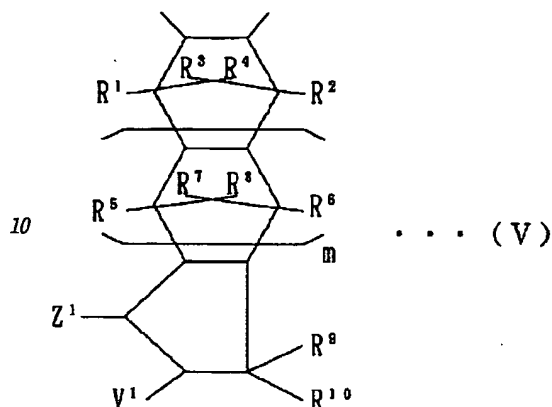


【0078】(式中、 $Z^2$  及び $V^2$  はそれぞれハロゲン原子、一価の金属原子又は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子及びスズ原子のいずれか一種以上を含む置換基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Dは水素原子又は $-(\text{CH})$ 、 $-\text{CH}_3$ を示し、Dが水素原子の場合xは0~18の整数、Dが $-(\text{CH})$ 、 $-\text{CH}_3$ の場合x+yは0~17の整数であり、 $R^{11} \sim R^{20}$ 及びnは前記と同じである。)で表される繰り返し単位の中から選ばれた少なくとも一種からなる化学変性単位を含有する変性共重合体を得られる。上記一般式(IV)で表される単位において、Rがアルケニル基の場合は、一般式(VI)で表される化学変性単位におけるDが水素原子であり、またRがアルキリデン基

\*してなる一般式(V)

【0075】

【化19】



【0076】(式中、 $Z^1$  及び $V^1$  はそれぞれハロゲン原子、一価の金属原子又は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子及びスズ原子のいずれか一種以上を含む置換基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^{10}$ 及びmは前記と同じである。)で表される繰り返し単位、及び一般式(IV)で表される単位の不飽和結合に官能基を導入してなる一般式(V)

【0077】

【化20】

の場合、Dが $-(\text{CH}_2)_x$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

【0079】本発明において、オレフィン性不飽和結合に、前記官能基を導入するということは、オレフィン性不飽和結合を利用して該官能基を誘導することを意味し、オレフィン性不飽和結合を変性して官能基を生成させたり、オレフィン性不飽和結合に官能基を有する化合物を結合させるなどの方法によって所望の官能基を導入することができる。官能基の導入量は、オレフィン系ランダム共重合体中のオレフィン性不飽和結合の5モル%以上、好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、最も好ましくは20モル%以上である。導入量が5モル%未満では官能基の含有量が少なく、変性効果が十分に発揮されない。次に各官能基の導入方法に

について説明する。

(i) 水酸基の導入

オレフィン系ランダム共重合体に水酸基を導入する方法については特に制限はないが、オレフィン性不飽和結合の酸化による方法、分子内に一つ以上の水酸基を含有する化合物のオレフィン性不飽和結合への付加反応による方法、及びその他に大別される。オレフィン性不飽和結合の酸化による方法の例としては、(イ) 過酸化水素水とギ酸などの有機酸による過酸を経由する酸化、(ロ) 四級アンモニウム塩などの相関移動触媒の存在下又は非存在下での過マンガン酸塩などによる酸化、(ハ) オスミウム、ルテニウム、タングステン、セレンなどの酸化物を触媒とした過酸化水素水、過マンガン酸塩などによる酸化、(ニ) 臭素などのハロゲン又はハロゲン化水素の付加物、あるいは硫酸付加物の加水分解、(ホ) 各種反応により導入されたエポキシ基の加水分解、などの方法がある。一方、分子内に一つ以上の水酸基を含有する化合物は、オレフィン性不飽和結合に対する付加反応、特にマイケル型付加反応を行いうる活性水素を有するものであって(2個以上の水酸基を有して、その一つを付加反応に利用する場合も包含する)、具体例としては、チオグリセロール、チオグリコールなどのチオール化合物などが挙げられる。その他、プリンス反応として知られているアルデヒドの付加反応、ハイドロボレーションに続く酸化反応、酢酸第二水銀などのオキシ水銀化に続く脱水銀化反応などによっても水酸基を導入することができる。

【0080】(ii) カルボキシル基の導入

カルボキシル基の導入方法については特に制限はないが、オレフィン性不飽和結合の酸化による方法、分子内に一つ以上のカルボキシル基を含有する化合物のオレフィン性不飽和結合への付加反応による方法、及びその他に大別される。具体例としては、(イ) ヒドロキシ化試剤(過マンガン酸カリウムなど)などによる酸化、(ロ) ラジカル反応試剤(無水マレイン酸など)との反応後に加水分解、(ハ) メタル化試剤(例えばアルキルリチウム)反応後の脱メタル化反応などでアシル化を経てカルボキシル基を導入する方法、などが挙げられる。

【0081】(iii) エポキシ基の導入

オレフィン系ランダム共重合体にエポキシ基を導入する方法については特に制限はないが、オレフィン性不飽和結合の酸化による方法、分子内に一つ以上のエポキシ基を含有する化合物のオレフィン性不飽和結合への付加反応による方法、及びその他に大別される。オレフィン性不飽和結合の酸化による方法の例としては、(イ) 過ギ酸、過酢酸、過安息香酸などの過酸による酸化、(ロ) マンガンポリフィリン錯体などの金属ポリフィリン錯体の存在下又は非存在下での次亜塩素酸ナトリウムなどによる酸化、(ハ) パナジウム、タングステン、モリブデン化合物などの触媒の存在下又は非存在下での過酸化水

素、ヒドロ過酸化物などによる酸化、(ニ) アルカリ性過酸化水素による酸化、(ホ) 酢酸/次亜塩素酸 t-ブチル系での付加物のアルカリによる中和などの方法がある。一方、分子内に一つ以上のエポキシ基を含有する化合物は、オレフィン性不飽和結合に対する付加反応、特にマイケル型付加反応を行いうる活性水素を有するものであって、具体例としてはチオグリシドール、チオグリコール酸グリシジルなどのチオール化合物などが挙げられる。

【0082】(iv) ニトロ基、アミノ基の導入

オレフィン系ランダム共重合体にニトロ基を導入する方法については特に制限はないが、通常ニトロ化試剤(例えば発煙硝酸、混酸、硝酸アセチルなど)で処理することにより、容易に収率よく所望の生成物が得られる。さらにニトロ化合物を還元することでアミノ基の導入が可能となる。

【0083】(v) アシル基の導入

アシル基を導入する方法については特に制限はないが、例えば塩化アルミニウムとアセチルクロリドと二硫化炭素とからなる反応試剤を作用させることで収率よくアシル基を導入することができる。

【0084】(vi) スルホン基の導入

スルホン基の導入方法については特に制限はないが、例えばスルホン化試剤として無水硫酸、発煙硫酸、濃硫酸、クロロスルホン酸などを用いることで容易に効率よく導入することができる。反応は、オレフィン系ランダム共重合体が溶媒による膨潤状態又は溶解状態で、あるいは融解状態で実施されるが、溶解又は融解状態での反応が好ましい。溶媒を用いる場合、該溶媒は反応の種類によって適宜選択されるが、例えば脂肪族、脂環式、芳香族炭化水素やそのハロゲン化物、炭素数6以上のエステル、ケトン、エーテル及び二硫化炭素などが用いられる。これらは溶媒は一種用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。また反応の選択率は必ずしも100%である必要がなく、実質的にスルホン基が導入されていれば副反応による生成物が混入してもかまわない。

【0085】(vii) ハロゲンの導入

オレフィン系ランダム共重合体にハロゲンを導入する方法については特に制限はないが、例えばオレフィン性不飽和結合に、常法に従ってハロゲン化水素やハロゲンを付加させることにより、ハロゲンを導入することができる。該ハロゲン化水素としては、例えば塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素など、好ましくは臭化水素及びヨウ化水素を挙げることができる。またハロゲンとしては、例えば塩素、臭素、ヨウ素、一塩化臭素、一塩化ヨウ素、一臭化ヨウ素などが挙げられるが、これらの中で臭素、一塩化臭素及び一塩化ヨウ素が好適である。ハロゲンの導入量については、オレフィン系ランダム共重合体中のハロゲン含有量が0.05重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上になるように導

33

入するのが望ましい。ハロゲン含有量が0.05重量%未満ではハロゲン含有量が少なすぎ、ハロゲン変性効果が十分に発揮されない。反応の選択性は必ずしも100%である必要はなく、実質的にハロゲンが導入されていれば副反応による生成物が混入してもかまわない。

【0086】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

## 調製例1

## メチルアルミノキサンの調製

アルゴン置換した内容積500ミリリットルのガラス製容器に、トルエン200ミリリットル、硫酸銅5水塩 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 17.8g (71ミリモル) およびトリメチルアルミニウム24ミリリットル (250ミリモル) を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体成分を除去して得られた溶液から、さらにトルエンを減圧留去して触媒生成物 (メチルアルミノキサン) 6.7gを得た。このものの凝固点降下法により測定した分子量は610であった。また、特開昭62-325391号公報に基づく $^1\text{H}$ -NMR測定による高磁場成分、すなわち室温下トルエン溶液中でそのプロトン核磁気共鳴スペクトルを観測すると「 $\text{Al}-\text{CH}_3$ 」結合に基づくメチルプロトンシグナルは、テトラメチルシラン基準において1.0~0.5ppmの範囲にみられる。テトラメチルシランのプロトンシグナル (0ppm) が「 $\text{Al}-\text{CH}_3$ 」結合に基づくメチルプロトンに基づく観測領域にあるため、この「 $\text{Al}-\text{CH}_3$ 」結合に基づくメチルプロトンシグナルをテトラメチルシラン基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル2.35ppmを基準にして測定し、高磁場成分 (即ち、-0.1~0.5ppm) と他の磁場成分 (即ち1.0~0.1ppm) とに分けたときに、該高磁場成分が全体の43%であった。

【0087】調製例2

テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリn-ブチルアンモニウムの調製

プロモペンタフルオロベンゼン (152ミリモル) とブチルリチウム (152ミリモル) より調製したペンタフルオロフェニルリチウムと三塩化硼素45ミリモルとをヘキサン中で反応させて、トリス (ペンタフルオロフェニル) 硼素を白色固体として得た。このトリス (ペンタフルオロフェニル) 硼素41ミリモルとペンタフルオロフェニルリチウム41ミリモルとを反応させ、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸を白色固体として得た。次いで、リチウムテトラキス (ペンタフル

34

オロフェニル) 硼酸16ミリモルとトリn-ブチルアンモニウム塩酸塩16ミリモルとを水中で反応させて、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリn-ブチルアンモニウムを白色固体として12.8ミリモル得ることができた。

【0088】調製例3

## 遷移金属化合物の調製

常法に従って調製し、 $^1\text{H}$ -NMRにより目的の化合物であることを確認した。ビス (インデニル) ビス (ジメチルシリル) ジルコニウムジクロリド (触媒1)  
10 インデニル (シクロペンタジエニル) (ジメチルシリル) ジルコニウムジクロリド (触媒2)  
ジメチルシリルビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド (触媒3)

【0089】製造例1

内容積1000ミリリットルの攪拌機付反応器に、トルエン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1.0ミリモルを入れ、さらに調製例1のメチルアルミノキサン (MAO) 5ミリモルを入れて50℃に加熱し、  
20 攪拌を開始した。これに、ビス (インデニル) ビス (ジメチルシリル) ジルコニウムジクロリド (触媒1) 0.01ミリモルとジシクロペンタジエン100ミリモルを、それぞれトルエン溶液にして加え、プロピレンを6.0kg/cm<sup>2</sup>・Gで2時間重合した。反応終了後、未反応ガスを除去し、重合体をメタノールで洗浄し、白色の重合体68.6gを得た。GPC (装置; ウォーターズALC/GPC 150C、カラム; 東ソー製TSKHM+GMH6×2、流量1.0ミリリットル/分、ポリエチレン換算) 測定結果はMw105800、Mn36400、Mw/Mn2.91であり、極限粘度 [ $\eta$ ] は1.05デシリットル/gであった。また、共重合体の融点を測定したところ、132℃、結晶化エンタルピーは55.8J/gであり、X線回折法による結晶化度は22.7%であった。また、IR測定により1610cm<sup>-1</sup>、940cm<sup>-1</sup>にモノマー成分に由来する特性ピークを確認した。 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定より求めたプロピレンのメチル基に由来する全ピーク面積のうち、21.0~22.0ppmに存在するピーク面積比は68.7%であった。さらに $^1\text{H}$ -NMRより求めたジシクロペンタジエン単位の含有量は7.63モル%であった。(樹脂A)

【0090】製造例4~7

第1表に示す重合条件にて、製造例1に準じて共重合体を製造した。このものの収量及び特性を第1表に示す。

【0091】

【表1】

第1表-1

	重 合 条 件			
	主触媒 (ミリモル)	助触媒 (ミリモル)	モノマー (ミリモル)	重合温度 (°C)
製造例1 (樹脂A)	触媒1 (0.01)	MAO (5)	ジクロロベンタジエン (100)	50
製造例2 (樹脂B)	触媒2 (0.003)	アニリニウム (0.003)	ジクロロベンタジエン (40)	40
製造例3 (樹脂C)	触媒3 (0.005)	MAO (30)	5-ビニル-2-ノルボル ネン (10)	30
製造例4 (樹脂D)	触媒3 (0.003)	アニリニウム (0.003)	5-ビニル-2-ノルボル ネン (40)	40

	共重合体	
	収 量 (g)	モノマー単位 含量(モル%)
製造例1 (樹脂A)	68.6	7.63
製造例2 (樹脂B)	57.9	1.10
製造例3 (樹脂C)	58.2	0.74
製造例4 (樹脂D)	46.3	3.53

【0092】

【表2】

第1表-2

	共重合体			
	GPC		DSC	
	Mw	Mw/Mn	Tm (°C)	ΔH (J/g)
製造例1	105800	2.91	132.0	55.8
製造例2	25200	2.77	142.3	63.2
製造例3	307200	2.84	147.3	73.4
製造例4	116600	3.12	140.3	60.1

	共重合体		
	[η]	結晶化度	MNR面積比
	(dl/g)	(%)	(%)
製造例1	1.05	22.7	68.7
製造例2	2.00	27.0	73.8
製造例3	2.45	29.9	77.3
製造例4	1.11	25.0	72.0

## 【0093】(注)

触媒1；ビス（インデニル）ビス（ジメチルシリル）ジ  
ルコニウムジクロリド

触媒2；インデニル（シクロペンタジエニル）（ジメチ  
ルシリル）ジルコニウムジクロリド

触媒3；ジメチルシリルビス（2，4-ジメチルシクロ  
ペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド

MAO；調製例1のメチルアルミノキサン、ただし、1  
／5モル倍のトリイソブチルアルミニウムを併用。

アニリニウム；調製例2のテトラキス（ペンタフルオロ  
フェニル）硼素ジメチルアニリニウム、ただし、0.3ミ  
リモルのトリイソブチルアルミニウムを併用。

プロピレン圧、6.0 kg/cm<sup>2</sup> G

## 【0094】実施例1（水酸基の導入）

製造例1で得た樹脂A5.0 gを、120℃でトルエン2  
00ミリリットル中に溶解させ、この溶液に90重量％  
ギ酸10 gと30重量％過酸化水素水1.5 gとを事前に  
混合攪拌しておいた試剤を1時間かけて滴下し、さらに  
110℃で1時間加熱処理した。次いで、水酸化ナトリ  
ウム溶解メタノールで中和処理したのち、多量のアセト  
ン中に注いでポリマーを沈殿させ、十分に洗浄後、減圧  
乾燥して変性共重合体を得た。赤外分光法（IR法）に  
より、当初観測されていた1610 cm<sup>-1</sup>のピークはほ

ぼ消失し、新たに3300 cm<sup>-1</sup>付近に幅広いピークが  
出現した。NMR法により測定した樹脂A中のオレフィ  
ン性不飽和結合の水酸基への転化率は92モル％であ  
った。

## 【0095】実施例2

実施例1において、樹脂Aの代わりに製造例3で得られ  
た樹脂Cを用いた以外は、実施例1と同様に反応を行っ  
た。IR法で、1640 cm<sup>-1</sup>のピークの消失と、33  
00 cm<sup>-1</sup>付近の幅広いピークを確認した。樹脂C中の  
オレフィン性不飽和結合の水酸基への転化率はほぼ10  
0％であった。

## 【0096】実施例3（カルボキシル基の導入）

製造例2で得た樹脂B5.0 gを、120℃でトルエン2  
00ミリリットル中に溶解させ、この溶液に酢酸10  
g、パラホルムアルデヒド1.8 g、98重量％濃硫酸1  
ミリリットルの混合物を加えて激しく攪拌しながら、3  
時間還流した。反応終了後、水酸化ナトリウム溶解メタ  
ノールで中和し、多量のアセトン中に注いでポリマーを  
沈殿させ、十分に洗浄後、減圧乾燥して変性共重合体  
を得た。IR法により、1610 cm<sup>-1</sup>のピークは消失  
し、新たに1700 cm<sup>-1</sup>付近に鋭いピークが観測され  
た。樹脂B中のオレフィン性不飽和結合のカルボキシル  
基への転化率はほぼ100％であった。

## 【0097】実施例4

実施例3において、樹脂Bの代わりに製造例4で得られた樹脂Dを用いた以外は、実施例3と同様に反応を行った。IR法で、 $1640\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失とカルボキシル基に相当する $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークを確認した。樹脂D中のオレフィン性不飽和結合のカルボキシル基への転化率はほぼ100%であった。

## 【0098】実施例5（エポキシ基の導入）

製造例1で得た樹脂A5.0gを、 $120^\circ\text{C}$ でトルエン200ミリリットル中に溶解させ、この溶液にt-ブチルヒドロパーオキサイド0.2gとヘキサカルボニルモリブデン15mgを加えて2時間還流した。これを多量の冷メタノール中に注いでポリマーを析出させ、洗浄後、減圧乾燥して変性共重合体を得た。IR法により、 $1610\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが消失し、 $3040\text{ cm}^{-1}$ にエポキシ基特有のピークが観測されたことから、エポキシ基の導入が確認された。樹脂A中のオレフィン性不飽和結合のエポキシ基への転化率は86モル%であった。

## 【0099】実施例6

実施例5において、樹脂Aの代わりに製造例3で得られた樹脂Cを用いた以外は、実施例5と同様に反応を行った。IR法で、 $1640\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失とエポキシ基導入に伴う $3040\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークを確認した。樹脂C中のオレフィン性不飽和結合の転化率は約90モル%であった。

## 【0100】実施例7（ニトロ基の導入）

製造例2で得た樹脂B10.0gとトルエン200ミリリットルと98重量%濃硫酸10ミリリットルと67重量%硝酸10ミリリットルを混合し、 $80^\circ\text{C}$ で10分間攪拌しながら反応を行った。反応終了後、水酸化ナトリウム溶解メタノールで中和処理し、十分に洗浄後、減圧乾燥して変性共重合体を得た。IR法により、 $1610\text{ cm}^{-1}$ の特性ピークは消失し、 $1560\text{ cm}^{-1}$ 付近と $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近にニトロ基の存在による鋭いピークが観測された。樹脂B中のオレフィン性不飽和結合のニトロ基への転化率はほぼ100%であった。

## 【0101】実施例8（アミノ基の導入）

実施例7で得られたニトロ化変性共重合体5.0g、トルエン200ミリリットル、塩化第一スズ6g及び濃硫酸30gを混合し、 $80^\circ\text{C}$ で3時間攪拌しながら反応を行った。反応終了後、水酸化ナトリウム溶解メタノールで中和処理し、十分に洗浄したのち、減圧乾燥して変性共重合体を得た。IR法で、ニトロ基特有の $1560\text{ cm}^{-1}$ と $1350\text{ cm}^{-1}$ のピークは消失し、 $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ にアミノ基によるブロードなピークが出現した。

## 【0102】実施例9

実施例7において、樹脂Bの代わりに製造例4で得られた樹脂Dを用いた以外は、実施例7と同様に反応を行った。IR法で、 $1640\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失と $1560$

$0\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350\text{ cm}^{-1}$ のピークの出現を確認した。この樹脂D中のオレフィン性不飽和結合のニトロ基への転化率はほぼ100%であった。

## 【0103】実施例10

実施例9で得た変性共重合体を用い、実施例8と同様な手法により反応を実施した。IR法により、 $1560\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失と $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ のブロードなピークの出現が観測された。

## 【0104】実施例11（スルホン基の導入）

製造例1で得た樹脂A10gとテトラクロロエタン20gとトルエン100ミリリットルとを混合し、 $60^\circ\text{C}$ で30分間加熱したのち、系を冷却し、攪拌しながらクロロスルホン酸40gを6時間かけて添加した。次いで、塩化水素が発生しなくなるまで氷酢酸を加え、反応物を大量の水中に投入し、傾斜分離し、再び水中に投入した。この操作を数回繰り返して十分に洗浄後、アセトンで洗ってテトラクロロエタンを洗いさり、減圧乾燥したのち、所望の変性共重合体を得た。IR法により、 $1610\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失と、新たにスルホン基導入に伴う $1070\text{ cm}^{-1}$ 及び $650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークを確認した。この樹脂A中のオレフィン性不飽和結合のスルホン基への転化率は95モル%であった。

## 【0105】実施例12

実施例11において、樹脂Aの代わりに製造例3で得られた樹脂Cを用いた以外は、実施例11と同様な手法で反応を行った。IR法で、 $1640\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失と $1070\text{ cm}^{-1}$ 及び $650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークを確認した。樹脂C中のオレフィン性不飽和結合の転化率はほぼ100%であった。

## 【0106】実施例13（アシル化）

製造例2で得られた樹脂B5.0gを無水塩化アルミニウム10gと塩化アセチル8gと二硫化炭素200ミリリットルからなる十分に攪拌した混合溶液中に徐々に加えた。添加後、さらに15分間攪拌を続け、内容物を塩酸添加のメタノール中に注いで、塩化アルミニウムを除き、希塩酸、水で十分に洗浄したのち、アルコールで洗浄し、減圧乾燥して変性共重合体を得た。IR法により、 $1610\text{ cm}^{-1}$ のピークは消失し、新たにアセチル基導入に伴う $1800\text{ cm}^{-1}$ 付近と $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが観測された。また、樹脂B中のオレフィン性不飽和結合の転化率はほぼ100%であった。

## 【0107】実施例14

実施例13において、樹脂Bの代わりに製造例4で得られた樹脂Dを用いた以外は、実施例13と同様に反応を行った。IR法により、 $1640\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失と、 $1800\text{ cm}^{-1}$ 及び $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークを確認した。また、樹脂D中のオレフィン性不飽和結合の転化率はほぼ100%であった。

## 【0108】実施例15（ハロゲンの導入）

製造例1で得られた樹脂A5.0gと四塩化炭素300ミ

リリットルを窒素雰囲気下で50℃に昇温、攪拌し、懸濁状態にしたのち、臭素20gを投入し、30分間反応を続けた。反応終了後、多量のメタノール中に内容物を投入して析出させたのち、十分に洗浄後、減圧乾燥させて変性共重合体を得た。IR法により、 $1610\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失を確認し、イオンクロマトグラフィーで臭素含有量を測定したところ、9.4重量%であった。

#### 【0109】実施例16

実施例15において、樹脂Aの代わりに製造例3で得られた樹脂Cを用いた以外は、実施例15と同様に反応を行った。イオンクロマトグラフィーで測定した臭素含有\*

\*量は2.4重量%であった。

#### 【0110】試験例1

実施例1, 3, 5, 7, 8, 12, 14で得られた各変性共重合体及び製造例1で得られた変性共重合体の前駆体である樹脂Aを熔融プレスし、40mm×40mm、厚さ0.1mmのプレスシートを作成した。各プレスシートの中央に蒸留水を滴下させ、液滴形状法を用いて液滴の形状を測定した。目視により観測した結果を第2表に示す。

#### 【0111】

【表3】

第2表

	液滴形状の観察
実施例1	液滴を形成せず、除々にシート上に拡がった
実施例3	同 上
実施例5	同 上
実施例7	液滴を形成しなかった
実施例8	液滴を形成せず、除々にシート上に拡がった
実施例12	液滴を形成しなかった
実施例14	液滴を形成せず、除々にシート上に拡がった
製造例1	液滴を形成し、シート上に拡がらなかった

#### 【0112】試験例2

汚れを十分に除去した厚さ0.05mm、長さ100.0mm、幅20mmの銅板2枚の間に、実施例2, 4, 6, 9, 10, 11, 13で得られた各変性共重合体及び製造例4で得られた樹脂Dを貼りしろ20mmとなるように熔融プレスし、JISK-6854法「接着剤の剥離接着強さ試験方法」に定めるの同一手法で測定を行い、剥離開始の実荷重を求めた。結果を第3表に示す。

#### 【0113】

【表4】

第3表

	剥離開始荷重 (kg)
実施例2	0.68
実施例4	0.71
実施例6	0.51
実施例9	0.35
実施例10	0.52
実施例11	0.44
実施例13	1.11
製造例4	0.09

#### 【0114】

【発明の効果】本発明の変性共重合体は、 $\alpha$ -オレフィンと環状ポリエンとの重合により得られた共重合体のオレフィン性不飽和結合に、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、ハロゲン基、アミノ基などの官能基を導入し

たものであって接着性、印刷性、親水性、ポリマー改質性、帯電防止性、難燃性に優れ、各種用途に好適に



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**